

308383

7

?map anpryy temp s28

1 Select Statement(s), 1 Search Term(s)

Serial#TD820

?exs

Executing TD820

S29 1 AN=US 438776-1989

?s s29 not s28

1 S29

1 S28

S30 0 S29 NOT S28

?s pn=(jp 61291591 or jp 86291591) or an=86jp-291591

1 PN=JP 61291591

0 PN=JP 86291591

0 AN=86JP-291591

S31 1 PN=(JP 61291591 OR JP 86291591) OR AN=86JP-291591

?t 31/7

31/7/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007015356

WPI Acc No: 87-015353/198703

New metal complexes of bis-dithio and benzimidazole-carbamate - useful in plant protection as broad spectrum fungicides

Patent Assignee: KUKALENKO S S (KUKA-I)

Inventor: ABELENCEV V; BERMAN M; BRYSOVA M V; BURMAKIN N; KALUGINA S;

KUKALENKO S; SANIN M; UDOVENKO V

Number of Countries: 005 Number of Patents: 005

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Main IPC | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|----------|
| DE 3524629 | A | 19870115 | DE 3524629 | A | 19850710 | | 198703 B |
| FR 2583753 | A | 19861226 | FR 859391 | A | 19850620 | | 198705 |
| JP 61291591 | A | 19861222 | JP 85130949 | A | 19850618 | | 198705 |
| CH 664562 | A | 19880315 | | | | | 198816 |
| IT 1203588 | B | 19890215 | | | | | 199125 N |

Priority Applications (No Type Date): DE 3524629 A 19850710; FR 859391 A 19850620; JP 85130949 A 19850618

Patent Details:

| Patent | Kind | Lan | Pg | Filing | Notes | Application | Patent |
|------------|------|-----|----|--------|-------|-------------|--------|
| DE 3524629 | A | | 13 | | | | |

Abstract (Basic): DE 3524629 A

Metal complex salts of ethylene-bis-dithiocarbamate and benzimidazolyl-carbamate of formula (I) are new: (M is Zn and n is 1 or 2; or M is Cu and n is 1; all 3 cpds. are specifically claimed). Pref. CuCl₂ or ZnCl₂ is reacted with methyl N-(benzimidazol-2-yl) carbamate (II) in aq. soln. at 20-90 deg.C. Reaction mixt. is treated with an aq. soln. of Na ethylene bis-dithiocarbamate (III).

USE/ADVANTAGE - (I) are useful as fungicides for agricultural use and as antiseptics for non-metallic materials. They combine the fungicidal spectra of both bio-dithiocarbamates and benzimidazole carbamates so are effective against both Erysiphales and Phytophthoraceae. In rats (I) have oral LD₅₀ over 2g/kg.

Derwent Class: C01; D22; E12

International Patent Class (Additional): A01N-035/02; A01N-043/52; A01N-047/10; A01N-055/02; A01N-059/16; C07C-155/06; C07D-235/32; C07F-001/08; C07F-003/06

?map anpryy temp s31

1 Select Statement(s), 3 Search Term(s)

⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-291591

⑫ Int.Cl.⁴C 07 F 1/08
A 01 N 55/02
C 07 F 3/06

識別記号

府内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月22日

7457-4H
7144-4H
7457-4H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全17頁)

⑭ 発明の名称 エチレンビスジオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾイル-2)-カルバミン酸のメチルエステルの亜鉛および銅の錯塩類並びにそれらの製造法

⑮ 特願 昭60-130949

⑯ 出願 昭60(1985)6月18日

⑰ 発明者 ステパン サフロノビ ツチ クカレンコ ソ連国, モスクワ, ポロンツオブスカヤ ウリツア, 32/36, クバルチーラ 30

⑱ 出願人 ステパン サフロノビ ツチ クカレンコ ソ連国, モスクワ, ポロンツオブスカヤ ウリツア, 32/36, クバルチーラ 30

⑲ 出願人 ピクトル アレキサン ドロビツチ ソ連国, モスクワ, ウリツア メンジンスコゴ, 27, クバルチーラ 270

⑳ 代理人 弁理士 青木 朗 外4名

最終頁に続く

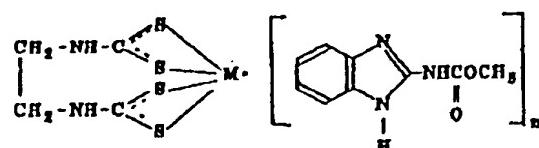
明細書

1 発明の名称

エチレンビスジオカルバミン酸および
N-(ベンズイミダゾイル-2)-カルバ
ミン酸のメチルエステルの亜鉛および銅の
錯塩類並びにそれらの製造法

2 特許請求の範囲

1 一般式

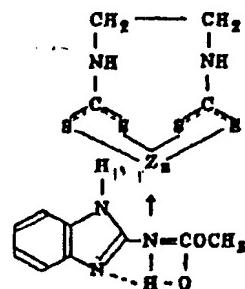


式中Mは亜鉛または銅であり、そしてnは1
または2である。

のエチレンビスジオカルバミン酸およびN-(
ベンズイミダゾイル-2)-カルバミン酸のメ
チルエステルの亜鉛および銅の錯塩。

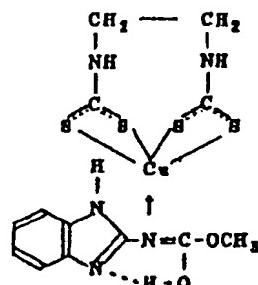
以下余白

2 式



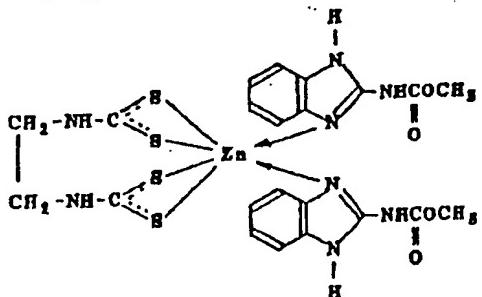
の[N-(ベンズイミダゾイル-2)-O-メチ
ルカルバムト]亜鉛エチレンビスジオカルバメ
ートである特許請求の範囲第1項記載の錯塩。

3 式



の [N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバメート] 銅(II)エチレンビスジテオカルバメートである特許請求の範囲第1項記載の錯塩。

4. 式



のジ-[N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバメート] 鉛(II)エチレンビスジテオカルバメートである特許請求の範囲第1項記載の錯塩。

5. 銅塩化物または鉛塩化物を N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルと水性媒質中で 20~90°C の温度において反応させ、次いでエチレンビスジテオカルバミン酸ナトリウムを添加し、そして所望生成物を単離す

ることを特とする特許請求の範囲第1~4項のいずれかに記載の化合物を製造する方法。

6. 活性成分として特許請求の範囲第1~4項のいずれかに記載のエチレンビスジテオカルバミン酸および N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸のメチルエステルの亜鉛および銅の錯塩を、0.01~9.9.5 質量% の活性成分および残部の充填剤の比率で含有することを特徴とする活性成分および充填剤からなる殺菌組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔応用すべき工業分野〕

本発明は、新規な化学的化合物、すなわち、エチレンビスジテオカルバミン酸および N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸のメチルエステルの亜鉛および銅の錯塩類、それらを製造する方法、および農業における殺菌剤 (fungicide) および非金属物質のための防腐剤 (antiseptic) としての使用に関する。

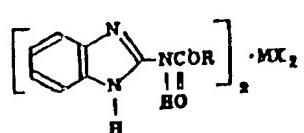
以下余白

〔先行技術〕

ベンズイミダゾール誘導体類が種々の作物についての菌類エリシファレス (Erysiphales) を抑制する高度に有効な製剤であるが、菌類ペロノスボラレス (Pucciniales) に対して効能がないことが知られている (米国特許第 3,657,443 号、第 4,24-273 号参照)。

その上、ジテオカルバメート類の部類の中の殺菌剤は菌類ペロノスボラレス (Pucciniales) に対して活性であるが、菌類エリシファレス (Erysiphales) に対して無効であることも知られている [N.N. メルニコフ (Mol'nikov) "ケミストリー・アンド・テクノロジー・オブ・ペストサイズ (Chemistry and Technology of Pesticides)" , キミヤ・パブリッシャーズ (Khimiya Publishers), M., 1974 参照]。

一般式



式中 R は低級アルキルであり、M は Zn または Cu であり、そして X は Cl, Br, アセテート またはプロピオネートである。
の N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸のアルキルエステルの亜鉛類はこの分野において知られている (1970 年に発行された西欧特許第 1,957,712 号参照)。

しかしながら、これらの化合物は不十分な殺菌活性を有する。

本発明による化合物、すなわち、エチレンビスジテオカルバミン酸および N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルの亜鉛および銅の錯塩類は新規でありかつ文献において從来知られていない。

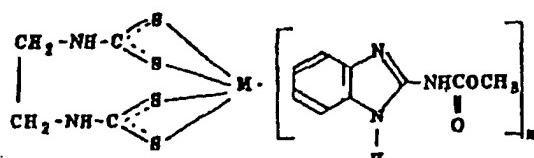
〔解決しようとする問題点〕

本発明は、このような新規な化合物 - 増大した殺菌活性および拡大された作用範囲を有するエチレンビスジテオカルバミン酸および N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステ

ルの亜鉛および銅の錯塩類 - を提供することに關する。

〔問題を解決しようとする手段〕

この目的は、本発明による新規な化合物 - 一般式

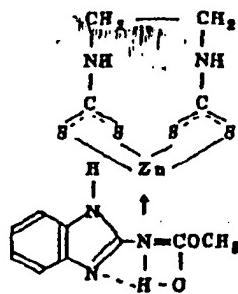


式中 M は銅または亜鉛であり、そして n は 1 または 2 である。

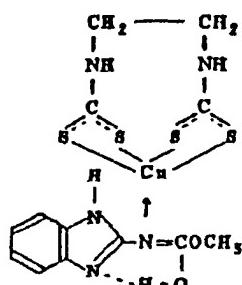
のエチレンビスジテオカルバミン酸および N - (ベンズイミダゾリル - 2) - カルバミン酸メチルエスティルの亜鉛および銅の錯塩類 - により達成される。

本発明によれば、次の特定の化合物が得られる：

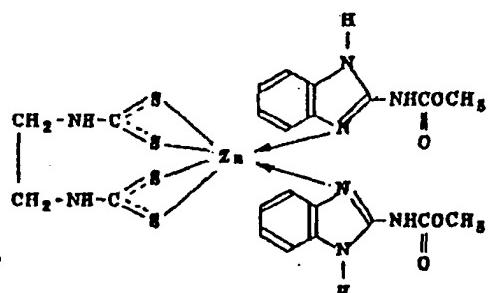
以下記白



の [N - (ベンズイミダゾリル - 2) - O - メチルカルバマト] 亜鉛エチレンビスジテオカルバメート (化合物 1)、式



の [N - (ベンズイミダゾリル - 2) - O - メチルカルバマト] 銅(I) エチレンビスジテオカルバメート (化合物 2) および式



のジ [N - (ベンズイミダゾリル - 2) - O - メチルカルバマト] 亜鉛エチレンビスジテオカルバメート (化合物 3)。

また、本発明は、銅塩化物または亜鉛塩化物を N - (ベンズイミダゾリル - 2) - カルバミン酸メチルエスティルと 20 ~ 90 °C の温度において水性媒質中で反応させ、次いでエチレンビスジテオカルバミン酸ナトリウムの水溶液を添加し、そして所望の生成物を回収する方法により上に特記した

九化合物を製造する方法に関する。

さらに、本発明は、活性成分としてエチレンビスジテオカルバミン酸および N - (ベンズイミダゾリル - 2) - カルバミン酸メチルエスティルの亜鉛および銅の錯塩と充填剤とを、0.01 ~ 99.5 質量% (per cent by mass) の活性成分および残部の充填剤の比率で、含有する殺菌 (fungicidal) 組成物に関する。

〔操作〕

本発明による新規な化合物は、水および有機溶媒中に不溶性でありかつ 200 °C 以上の温度において分解する粉末状物質からなる。

新規な化合物の構造は、元素分析、ならびに IR および X 線電子分光分析の方法により確認された。

この [N - (ベンズイミダゾリル - 2) - O - メチルカルバマト] 亜鉛エチレンビスジテオカルバメートは 230 °C 以上の分解温度をもつ黄色質からなる。

[N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバム]類(II)エチレンビスジオカルバメートは200℃以上の分解温度をもつかつ色物質を表わす。

[N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバム]亞鉛エチレンビスジオカルバメートは280℃以上の分解温度をもつ淡黄色物質である。

これらの化合物は次の方で製造される。

亜鉛塩化物または銅塩化物の水溶液およびN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルの水性懸濁液を反応フラスコに供給する。この反応塊を20~90℃の範囲内の温度において10~60分間かきませる。次いで、反応塊を冷却後、エチレンジアミンの水溶液二硫化炭素およびカ性ソーダの水溶液から調製したエチレンビスジオカルバミン酸ナトリウムの水溶液をそれに徐々に加える。この反応を激しく攪拌しながら20~60分の期間実施する。所望生成物を慣用法により単離する。

(*Pseudopexian trachylephila*)、コニオテリウム・ジプロジェラ (*Coniothyrium diplodiella*) およびアドクのモトリヌ・ジベレア (*Botrytis cinerea*)、セイロウカボチャのフサリウム・オキシスポルム (*Fusarium oxysporum*)、果実のモニリア (*Monilia*)、ボリテグマ (*Polystigma*)、ココミセス (*Coccomyces*)、キューカーピク (*Cucurbita*) のコレトトリテュム (*Colletotrichum*)、バクテリウム・ラクリマンス (*Bacterium laevigatum*)、フライウム・オキシスカルム (*Fusarium oxysporum*)、エリシフェ (*Erysiphe*)、およびトマトのバクテリウム・ベシカトリウム (*Bacterium Vesicatorium*) およびフィトフトラ・インフェスタンス (*Phytophthora infestans*) に対して高い効果および複合作用 (complex action) を有する。

本発明による殺菌剤は主として懸濁液および混潤性粉末として使用される。このような組成物中の活性成分の濃度は0.01~9.5質量%の範

このようにして製造される化合物は低い毒性の物質の部類に属する。フットについてのLD₅₀ (経口的投与) は2.0~0.0mg/kg以上である。

本発明による化合物の殺菌的性質を、種々の気候条件のもとで植物、技術的、クリークの果実および穀類について研究した (40種類の感染体に関する20種類の農場の作物について)。

化合物1~3は0.3~0.6kg/ヘクタールの適用割合で感染体 (Infectant) エリシファレス (*Erysiphales*) [スマエロセカ (*Sphaerethaea*)、ウンシヌラ (*Uneinula*)、エリシフェ (*Erysiphe*) 属]、ペロノスホラセニア (*Perenosporaceae*) 族 [ペロノスボラ (*Perenospora*)、プラスモボラ (*Plasmopara*)、シードペロノスボラ (*Pseudoperenospora* 属] およびフィトフトラセニア (*Phytophthoraceae*) 族に対して、ならびにブッシニア・グラミニス (*Puccinia graminis*)、セプトリア・グラミニス (*Septoria graminum*)、シードペジザ・トラエイフィア

周内で変化する。

組成物の調製は、常法において本発明による懸濁液をヒタル、例えば、水、アセトン、エタノール、シリカ充填剤、チャイナクレーと混合または粉碎することによって実施される。

こうして、混潤性粉末を調製するためには、本発明による化合物、ポリエチレングリコールのアクリルエステル混合物、サルファイト・エタノールスロップ (slop)、シリカ充填剤およびチャイナクレーを相互に混合する。

懸濁液を調製するためには、本発明による化合物を適当な溶媒、例えば、水、アセトン、エタノールと混合する。

次の実施例により、本発明を説明する。

実施例1

6.8g (0.05モル) の亜鉛塩化物の水溶液を攪拌機を備える反応フラスコに供給し、そして9.55g (0.05モル) のN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルを水性懸濁液の形態で激しく攪拌しながらそれに加える。

この反応混合物を10~20分間攪拌し、次いで4.3g(0.05モル)のエチレンジアミンの70%水溶液、7.62g(0.1モル)の二硫化炭素および4g(0.1モル)の10%の水溶液の形態のカ性ソーダから調製したエチレンビスジオカルバミン酸ナトリウムの水溶液を徐々に加える。淡黄色の沈殿が形成する。攪拌を均一な着色した懸濁液が形成するまでさらに20~30分間続ける。沈殿を汎過し、洗浄して塩素イオンを除去し、そして乾燥すると、213g(理論値の91%)の[N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト]亜鉛エチレンビスジオカルバメート、280°C以上において分解が得られる。

実測値、% : C 33.59, H 3.34, N 14.99,
Zn 1.53, C₁₃H₁₅N₅O₂S₄Zn。

計算値、% : C 33.41, H 3.24, N 14.99,
Zn 1.599。

実施例2

攪拌機懸濁冷却器および温度計を備える反応フラスコに、20mLの水中の17g(0.1モル)の

CuCl₂·2H₂Oの溶液および50mLの水中の1.91g(0.1モル)のN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルの懸濁液を供給する。この反応塊を50°Cの温度において1時間攪拌する。次いで、反応塊を30°Cに冷却後、8.6g(0.1モル)のエチレンジアミンの70%水溶液、8g(0.2モル)の50mLの水中のカ性ソーダおよび15.2g(0.2モル)の二硫化炭素から調製したエチレンビスジオカルバミン酸ナトリウムの水溶液を加える。この暗かつ色の反応塊を室温において40分間攪拌する。沈殿を汎過し、4で洗浄すると、33g(理論値の71.1%)の[N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト]亜鉛エチレンビスジオカルバメートが得られる。分解温度は200°C以上である。

実測値、% : C 34.01, H 3.01, N 15.26,
Cn 14.12, C₁₃H₁₅CuN₅O₂S₄。

計算値、% : C 33.57, H 3.26, N 15.06,
Cn 13.66。

以下余白

実施例3

連続冷却器、攪拌機および温度計を備える反応フラスコに、50mLの水中の5.5g(0.04モル)の塩化亜鉛の溶液を供給し、そして加熱(90~95°Cの温度)しながら1.16g(0.06モル)のN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸(BMA)メチルエステルとともに2時間攪拌する。次いでこの混合物を冷却し、汎過する。残り物を水でよく洗浄し、乾燥し、アセトニトリルから再結晶化すると、15g(理論値の96.3%)の組成(BMA)₂·ZnCl₂の錯塩が236°Cで溶融する白色粉末として得られる。

得られる錯塩の10.4g(0.02モル)の水性懸濁液に、エチレンビスジオカルバミン酸ナトリウムの水溶液を加える。前記水溶液は17g(0.2モル)のエチレンジアミンの水溶液(70%)、3g(0.04モル)の二硫化炭素および1.6g(0.04モル)のカ性ソーダの10%水溶液を反応させることによって調製した。この反応混合物を室温において1時間攪拌する。淡黄

色の生ずる沈殿を汎過し、水で洗浄し、乾燥すると、12.7g(理論値の96.2%)のジ-[N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト]亜鉛エチレンビスジオカルバメート、280°Cにおいて分解が得られる。

実測値、% : C 40.18, H 3.49, N 17.18,
S 19.59, Zn 10.27, C₂₂H₂₄N₈O₄S₄Zn。

計算値、% : C 40.15, H 3.68, N 17.02,
S 19.48, Zn 9.93。

実施例4

菌類フサリウム・モニリホルム(Fusarium moniliiforme)、アスペルギルス・ニガ(Aspergillus niger)、リゾクトニア・ソラニ(Rizoctonia solani)の菌糸体への化合物の効果

本発明による化合物をアセトンと混合し、そして溶融したグルコース-ジャガイモ寒天(この栄養培地の温度は50~60°Cである)中に菌糸条件に入し、次いでペテトリ皿中に分散させた。培地の分散後18~20時間において、寒天板の

操作を行う。25~26℃において適當な時間の経過後、菌のコロニーの直径を測定する。菌糸への調製物の試験は、0.003質量%の活性成分の濃度において、TMTD（テトラメチルクアニジカルファイド）を参照物質として用いて実施する。実験は3回反復する。

菌糸の生長阻止を、次のエバットの式 (Ebbot formula)により計算する：

$$T = \frac{D_e - D_p}{D_e} \cdot 100\%$$

ここで、

Tは培養生長の阻止(%)であり、

D_e は対照における培養コロニーの直径であり、

そして

D_p は調製物を用いる試料における培養コロニーの直径である。

試験結果を下表1に記載する。

以下余白

菌糸の菌糸への化合物の試験の結果

表 1

| 化合物 | 活性の強度、活性 化合物の% 化合物 | 菌糸の生長の阻止、% | | | | |
|-------------------------|--------------------------|--|--|--|--|--|
| | | Aspergillus niger Bacillus subtilis | Aspergillus niger Bacillus subtilis | Aspergillus niger Bacillus subtilis | Aspergillus niger Bacillus subtilis | Aspergillus niger Bacillus subtilis |
| 1 | 0.003 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 2 | 0.003 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 3 | 0.003 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ナフタレンカブトムク ソブティド(参照) | 0.003 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

実施例 5

非金属物質の破壊を生ずる菌類の純粋な培養物の菌糸に対する防腐活性に関する化合物の効果：アスペルス・ニガー (Aspergillus niger)、チャエトミウム・グロボスマ (Chaetomium globosum) マシロムセス・バリオチ (Mucilomyces varioti)、ペニシリウム・サイクロビウム (Penicillium cyclopium)。

化合物1~3の防腐活性の決定手順は、前の試験において記載した手順に類似する。参照物質として、ベンタクロロフェノールを使用する。

試験結果を下表2に示す。

以下余白

表 2
防腐活性についての化合物の試験結果

| 化合物 | 濃度・活性 成分の% | 菌糸体の生長阻止、% | | | | |
|-------------------------|---------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----|
| | | <i>Aspergillus niger</i> | <i>Chaetomium globosum</i> | <i>Paecilomyces varitii</i> | <i>Penicillium cyclopium</i> | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| 1 | 0.003 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 2 | 0.003 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 3 | 0.003 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ベンタクロロ フェノール (参照) | 0.003 | 98 | 100 | 97 | 100 | |

実験例 6

キヌクリおよびコムヤのエリシフェ (*Erysiphe*)

に関する化合物の活性の試験

本発明による化合物を温室内の条件下に試験する。試験化合物の水性懸濁液を活性成分の種々の濃度において、キヌクリまたはコムヤの植物に噴霧する。対照植物には水を噴霧する。乾燥後、植物をエリシフェ・シコラセアルム (*Erysiphe cichoracearum*) およびエリシフェ・グラミニス (*Erysiphe graminis*) の分生糸の水性懸濁液で人工的に感染させる。植物を温室内に 20 ~ 25°C の温度において保持する。選択の感染後 10 日において、対照植物および本発明による剤で処置した植物について病気の進行を評価する。コムヤの変種は「クラスノゼルナヤ (*Krasnozernaya*)」である。キヌクリの変種は「ムノゴブロドニ (*Mnogopledny*) VSKbV」である。実験は 3 回反復する。

実験の結果を表 3 に示す。

以下余白

६७

支那の銀行の歴史

| 試験用 濃度、活性 成分のモ ル比 | Erythriph e cichora- searum | | | | Erythriph e graminis |
|--|-----------------------------------|------|------|-----|-------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| 化合物1 | 0.05 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 0.025 | 100 | 97.5 | | |
| | 0.012 | 98.0 | 96.0 | | |
| | 0.006 | 95.0 | 90.0 | | |
| | 0.003 | 94.0 | | | |
| | 0.0015 | 90.0 | | | |
| 化合物2 | 0.05 | 100 | 100 | 100 | 90.0 |
| 化合物3 | 0.05 | 99 | - | | |
| N-(ペニシライミド アリル-2)-カル バミン酸のメチルエ ステル(希臲) | 0.05 | | 100 | | |
| | 0.025 | | 97.0 | | |
| | 0.012 | | 97.0 | | |
| | 0.006 | | 90.0 | | |
| エチレンビスシアオ カルバミン酸亜鉛 (希臲) | 0.05 | | 30.0 | | |
| | 0.025 | | 20.0 | | |
| | 0.012 | | 0.05 | | |
| | 0.006 | | 0.0 | | |
| N-(ペニシライミド アリル-2)-カル バミン酸のメチルエ ステルとエチレンビ スシアオカルバミン 酸亜鉛との複合 的混合物 (1:1),(2:1) | 0.003 | 92.0 | | | |
| | 0.0015 | 72.0 | | | |
| | 0.005 | 85.0 | | | |
| 2,4-ジニトロ- 6-(4-オクチ ル-2)-フェニル クロトナー-1 (希臲) | 0.05 | | | | 98.0 |
| | 0.025 | | | | 94.0 |
| | 0.012 | | | | 86.0 |
| | 0.006 | | | | 76.0 |

实施例 7

種々の菌類の抑制における化合物 1 の効果研究
化合物 1 を灰黒腐敗病 (grey rot) 感染体コト
リチス・シネレア (Botrytis cinerea) に対する
その効果について、0.05% の活性成分の濃度
において温室 (hothouse) の条件下にマメ (ラ
シアン・ブラックス (Russian Blacks) - ラスク
エ・チルニ・ジエ (Russkiye Chernyje) 变種) を
およびアドウについて試験する。

植物を7～10葉の段階に生長させる。感染はニンジン床天上で培養した菌類がトリテス・シネレア (Botrytis cinerea) の胞子懸濁液を用いて実施する。分生子の含量は150,000～200,000/㎠である。保護作用の研究について、試験化合物で植物を処置した後1～15時間に感染を実施する。

接種後、植物を26℃の温度および100%の相対空気湿度において置いた室内に24時間保持する。植物の損傷度の評価を感染後5~7日目に実施する。試験結果を下表4に記載する。

1

実施例8

トマトの遅い腐枯れ病(late blight) [フィトフトラ・インフェスタンス(*Phytophthora infestans*)]に対する化合物1の効果の研究

トマトの遅い腐枯れ病に対する化合物1の効果を研究する実験を、温室の条件下にグリボアスキー(Oribovskiy)トマト変種について実施する。ジャガイモのスライス上で培養した菌フィトフトラ・インフェスタンス(*Phytophthora infestans*)の胞子懸濁液により、接種を行う。

保護作用の研究において、トマトの接種を1.5~2時間後に実施する。接種後、植物を暖った室内に18℃の温度および100%の相対空気湿度において24時間保持する。

植物の損傷度の評価を、接種後4日目かより8日目に実施する。結果を下表5に記載する。

以下余白

化合物2の効果の研究を、「グリボアスキー(Oribovskiy)変種のトマト植物について実施する。植物を製剤で処理し、次いで菌フィトフトラ・インフェスタンス(*Phytophthora infestans*)の分生子の水性懸濁液で人工的に感染させる。懸濁液中の胞子の濃度は水1mlにつき50,000である。接種前、分生子を除去するため、分生子の懸濁液を10℃の温度に10分間保持する。接種後、植物を暖った室内に20~22℃において24時間保持する。6日後、病気による葉の損傷度を決定する。評価をB点の目盛りに対して視的に実施する。実験を3回反復する。参照化合物として、ジネブ(Zineb)-N,N'-エチレンビスジテオカルバミン酸亜鉛を使用する。

試験結果を下表5に記載する。

モスクワ(Moscow)区域の畑の条件下でトマトの遅い腐枯れ病を抑制する目的で剤剤を試験するとき、植物を生長期間の間に化合物2で2回処置する。剤剤を用いる植物の第1回の噴霧は病気の発生前に実施し、その後1~4日目に第2回の噴霧

表 5

トマトの遅い腐枯れ病に対する化合物1の効果

| 剤 剤 | 濃度、活性 成分の量 | 病気の進行 の阻止、% |
|-----------------------------------|---------------|----------------|
| | | 化合物1 |
| | 0.015 | 93.0 |
| | 0.0075 | 91.0 |
| N,N'-エチレンビスジテオカルバミン酸亜鉛 (参照) | 0.015 | 78.0 |
| | 0.0075 | 62.0 |
| N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエスチル(参照) | 0.015 | 0.0 |
| 对照における病気の進行 31~33% | | |

実施例9

トマトの遅い腐枯れ病(late blight) [フィトフトラ・インフェスタンス(*Phytophthora infestans*)]の抑制における化合物2の効果の研究

を行い。参照化合物はポリカルバシン(polycarbaein)-N,N'-エチレンビスジテオカルバミン酸亜鉛とエチレンビス(チオカルバミル)ジカルファイドとの複塩である。実験を2回反復する。試験結果を下表6に示す。

以下余白

以下余白

表 6
トマトの遅い網枯れ病 (Phytophthora infestans)
の抑制における試験結果

| 薬剤 | 濃度、活性 | 病気の進行阻止、% | | |
|--|-------|-----------|--------|-----|
| | | 成分の多 少 | 重 量 | 件 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 化合物 2 | | 0.05 | 100 | |
| | | 0.025 | 100 | |
| | | 0.15 | | 100 |
| 2 <i>N,N</i> -エチレンビスジオカルバミン 酸亜鉛(参照) | | 0.05 | 99 | |
| | | 0.025 | 97 | |
| 3 ポリカルバミン(参照) | | 0.15 | | 90 |
| 4 <i>N,N'</i> -エチレンビスジオカルバミ ン酸銅 | | 0.05 | 9 | |
| | | 0.025 | 85 | |
| 5 <i>N</i> -(ベンズイミダゾリル-2)-カ ルバミン酸メチルエスチル | | 0.05 | 0 | |
| 6 <i>N,N'</i> -エチレンビスジオカルバミ ン酸銅と <i>N</i> -(ベンズイミダゾリル -2)-カルバミン酸メチルエスチル との混合物 (1:1) | | 0.05 | 85 | |
| | | 0.025 | 80 | |

菌糸試験。対照における病気の進行度 - 71 %。

種試験。対照における病気の進行度 - 46 %。

実施例 10

菌糸の菌糸体 - ジャガイモの感染体: フサリクム・サムブシヌム (Fusarium sambucinum)、
スフェロプシス・マロルム (Sphaeropsis malorum)、リゾクトニア・ソラニ (Rhizoctonia solani)についての化合物 3 の試験

化合物 3 の試験手順は、植物病原菌類フサリクム・モニリオフォルム (Fusarium moniliforme)
アスペルギルス・ニガー (Aspergillus niger)
の菌糸についての試験に用いられた手順に類似
するが、試験はグルコース - ジャガイモ培地ではなく培養 - 糞天培地中に導入する。

試験結果を下表 7 に示す。

以下省略

表 7

ジャガイモの病気の感染体に対する剤剤の試験結果

| 剤 剤 | 濃度、活性 成分の% | 感染体菌類の菌糸の生長阻止、% | | | |
|---------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | | Fusarium sambuci- num | Sphaero- psis molerum | Aspergi- lles niger | Rhizocto- nia solani |
| 1. 化合物 3 | 0.003 | 96 | 100 | 99 | 97 |
| | 0.001 | 86 | 86 | 97 | 89 |
| 2. ナトラメチルザクロム | | | | | |
| ジナルファイド | 0.003 | 96 | 95 | 95 | 86 |
| (参照化合物) | 0.001 | 57 | 66 | 50 | - |

実験例 1-1

コムヤカおよびスグリ (currant) の病気の抑制に
かかる本発明による化合物の効果の研究

コムヤの病気の抑制にかかる本発明による化合物により生成される作用の研究において、植物を生长期間の間に殺菌剤で 2 回噴霧する。第 1 回の噴霧はコムヤの分かつ段階の間に実施し、第 2 回は葉・茎形成段階に実施する。実験を 3 回反復する。

黒スグリ (black currant) の病気の抑制にかかる化合物の作用の研究において、果実をもつ黒スグリのかん木を生长期間の間に殺菌剤で 2 回処理する。黒スグリの第 1 回の噴霧は開花前に実施し、第 2 回は果実の収集後に実施する。

試験結果を下表 8 に示す。以下余白

表 8

コムヤカ及び黒スグリの病気の抑制における化合物の結果

| A 製 剤 | 濃度、活性 成分の% - 2) - カルバミン酸メチ ルエステル(参照) | 病 气 の 固 止 % | | | |
|--|--|----------------------|----------------------|-------------------|------------------------|
| | | Erysiphe graminis | Puccinia graminis | Sphaero- theca | Puccinia mersenneae |
| 1. 化合物 2 | 0.05 | 98.0 | 65.0 | 96.0 | 60.0 |
| 2. 化合物 3 | 0.05 | 98.0 | 90.0 | 97.0 | 92.0 |
| 3. N-(ベンゼンペイミダゾリル - 2) - カルバミン酸メチ ルエステル(参照) | 0.05 | 99.0 | 60.0 | 98.0 | 58.0 |
| 対照(病気の進行、%) | | 35.0 | 30.0 | 38.0 | 35.0 |

実施例 1-2

イネのビリタリオシス (Piriculariosis) [ビリタリア・オリザエ (Piricularia oryzae)]に対する本発明による化合物の効果 化合物 1 を「デュボアスキー (Dubovský) 実験について温室条件下にビリタリア・オリザエ (Piricularia oryzae) に対する効果について試験する。試験植物を鉢内で 3 ~ 4 葉段階に生長させると。

ニンジン床天上で培養させた菌ビリタリア・オリザエ (Piricularia oryzae) の胞子懸濁液により接種を行う。この懸濁液の濃度は 150,000 ~ 200,000 / ml の分生子である。保護作用の研究において、殺菌剤で植物を処置後 1.5 ~ 2 時間に接種を行い。接種後、植物を温室に 24 時間 26 °C の温度および 100 % の相対空気湿度において保持する。植物の損害度の評価を接種後 7 ~ 10 日に実施する。

試験結果を下表 9 に示す。

以下余白

表 9

イネのビリタリオシス (Piriculariosis) (Piricularia oryzae) に対する製剤の効果

| 製 剤 | 濃度、活性 成分の% | 病 气 の 固 止 % | |
|-----------------------------|---------------|-------------|-------|
| | | 化合物 1 | 100.0 |
| | 0.025 | 90.0 | |
| 0,0-ジエチル-8-ベン ジルテオホスフェート | 0.05 | 99.0 | |
| (参照化合物) | 0.025 | 89.0 | |

対照における病気の進行 45 ~ 50 %。

実施例 1-3

ジャガイモ植物についての化合物 2 の効果の研究(畑の条件)

ジャガイモの遅い褐枯れ病 (late blight) [フィトフトラ・インフェスタンス (Phytophthora infestans)] の抑制における化合物 2 の活性の研究について、植物を生长期中に殺菌剤で 3 回噴霧する。第 1 回の噴霧は病気発生前に実施し、引き続いてその後 1'2 ~ 1'4 日

に残りの噴霧を行う。参照化合物は15%のエチレンビスジオカルバミン酸亜鉛と65%のオキシ塩化銅との混合物である。ジャガイモの試験実種は「オゴニオク(Ogonok)」である。実験は3回実施する。試験結果を下表1.0に示す。

表 1.0

ジャガイモの遅い腐敗病(Phytophthora infestans)の抑制における化合物2の試験結果

| 成 製 剂 | 濃度、活性成分の% | 病気の進行の阻止、% |
|--|-----------|------------|
| 1. 化合物2 | 0.2 | 100 |
| 2. クプロサン (Cuprosan):15 %のエチレンビスジオカルバミン酸亜鉛+65 %のオキシ塩化銅 | 0.2 | 77 |
| 对照における病気の進行 - 25% | | |

実施例1.4

菌類の純粋な培養物への化合物3の殺菌活性の研究

表1.1に示す試験結果から明らかのように、上に特定した試験標本[これらの菌類は下位菌類(lower fungi)の部類に属する]に対する活性において化合物3は、N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルよりすぐれ、そしてエチレンビスジオカルバミン酸亜鉛に実質的に等しい。同時に、化合物3はN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルに感受性の菌類に対する活性においてこの調剤より劣らずそして、ある場合において、すぐれるとさえある。これらのデータが立証するように、化合物3は下位の菌類(lower fungi)(表1.1、実験1)および不完全(上位)菌類(imperfect (higher) fungi)の代表的なもの(表1.1、実験2)の両者に対する殺菌活性を有するという利点をもつ。

次の病気を引き起こす菌類: キュクリのフィグオシス(Pythiosis) [フィジウム種(Pythium sp.)]、テンサイの根腐れ病およびサラダの根腐れ病[アレミア種(Bremia sp.)]、トマトの遅い腐敗病[フィトフトラ・インフェスタンス(Phytophthora infestans)]、オランダイチゴの灰色腐敗病(grey rot) [ホトリテス・シネレア(Botrytis cinerea)]、ヒマワリの柔い腐敗病(soft rot) [スクレロテニア・スクレロチロルム(Sclerotinia sclerotiorum)]、ジャガイモのフォモシス(Phomopsis) [フォマ種(Phoma sp.)]およびキュクリのフサリウム・ウイルト(Fusarium willd.) [フサリウム種(Fusarium sp.)]をジャガイモ-ダキストロース寒天上で培養した純粋な培養物を試験標本として使用する。

殺菌活性の研究を調剤のアセトン懸濁を寒天培地に導入することにより実施する。第6日に菌類のコロニーの生長阻止についての評価をエベット式(Ebbo's formula)により実施する。

以下余白

表 11

純粋な培養物に対する式(I)の新規化合物の試験結果

| 実験系列 番号 | 化合物 | 濃度、活性 成分の% 3 | 試験標本の生長の阻止率 | | | | |
|------------|--|--------------------|---------------------|----------------|------------------|--------------------------|---------------------------|
| | | | Pythium s.p. | Bremia s.p. | Aphanes myces | Phytophthora herbarum | Phytophthora infestans |
| 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | | |
| I | 化合物 3 | 0.03 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | N-(ベンズイミダゾ リル-2)-カルバミ ン酸メチルエスティル | 0.03 | 10 | 0 | 15 | 0 | |
| | N,N'-エチレンビス ジオカルバミン酸 誘致剤 | 0.03 | 84 | 100 | 85 | 95 | |
| | | | | | | | |
| | | | Betrytis cinerea | Bacter. s.p. | Phoma s.p. | Fusarium s.p. | |
| II | 化合物 3 | 0.03 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | N-(ベンズイミダゾ リル-2)-カルバミ ン酸メチルエスティル | 0.03 | 100 | 44 | 70 | 100 | |
| | N,N'-エチレンビス ジオカルバミン酸 誘致剤 | 0.03 | 74 | 31 | 36 | 70 | |

実験例

湿润性粉末の調製

本発明による薬剤の効果を、農場の作物の種々の病気の抑制において研究する。植物の病害を、湿润性粉末から調製した水性懸濁液により、500～600g/ヘクタールの作用液体の適用割合で実施する。

湿润性粉末を調製するため、50重量部の本発明による化合物、3重量部のポリエチレングリコールのアクリルエスティルの混合物、3重量部のサルファイド-エタノールスロップ(slop)、10重量部のシリカ充填剤および3-4重量のチャイナクレーを均質な混合物が形成されるまで相互に混合する。

〔発明の効果〕

結果、エリシフェ・シコラセアルム(Erysiphe cichoracearum)およびエリシフェ・グラミニス(Erysiphe graminis)、ならびにトマトおよびジャガイモのフィットラ・インフェスタンス

(Phytophthora infestans)に対する殺菌活性の研究により、本発明による化合物はエリシフェ・シコラセアルム(Erysiphe cichoracearum)の抑制に用いられるカクタン(Karatan)およびフィットラ・インフェスタンス(Phytophthora infestans)に対して用いられるジネブ(Zineb)の殺菌剤のそれに匹敵する高い殺菌活性を示すことが明らかにされた。試験した化合物は農原製剤(エチレンビスジオカルバミン誘致剤、TMTDおよびベンタクロロフェノール)に比べて実質的に広い作用スペクトルを有する。本発明による化合物は、ペロノスボラセアエ(Peronosporaceae)およびエリシファレス(Erysiphales)を包含する種類の農場作物の広い範囲の病気の感染体に高い作用を有する。エチレンビスジオカルバミン誘致剤およびTMTDは種々の植物のエリシファレス(Erysiphales)に対して農業における適用において無効でありかつ禁止される。カクタン(Karatan)はエリシファレス(Erysiphales)に対してのみ活性であり、そして種々の農場作物

のペロノスボテセアエ (Peronosporaceae) に対して無効である。ベンタクロロフェノールは防腐剤として知られており、そして農場作物の病気の抑制において殺菌剤として使用されない。

したがって、種々の農場作物のペロノスボテセアエ (Peronosporaceae) およびエリシファレス (Erysiphales) を同時に抑制するために本発明による化合物を使用すると、効率の度が減少しかつ薬剤の適用割合が少なくなり、ならびに環境汚染が減少する。

特許出願人

ステパン ザフロノビッチ タカレンコ
(外18名)

特許出願代理人

| | |
|-----|-------|
| 弁理士 | 青木 輝 |
| 弁理士 | 西館 和之 |
| 弁理士 | 吉田 雄夫 |
| 弁理士 | 山口 昭之 |
| 弁理士 | 西山 強也 |

第1頁の続き

- | | | |
|------|-------------------------------|---|
| ②発明者 | ピクトル アレキサン ドロビツチ ウドベン コ | ソ連国, モスクワ, ウリツア メスジンスコゴ, 27, クバ ルチーラ 270 |
| ②発明者 | バレンティナ ペトロ ブナ ブリソバ | ソ連国, モスクワ, アルタイスカヤ ウリツア, 2, クバ ルチーラ 197 |
| ②発明者 | ナタリア レオニドブ ナ カルギナ | ソ連国, モスクワ, ビー, ドロゴミロブスカヤ ウリツ ア, 18, クバルチーラ 66 |
| ②発明者 | ニコライ ミハイロビ ツチ ブルマキン | ソ連国, モスクワ, エム. カリトニコブスカヤ ウリツ ア, 20 コルブス 1, |
| ②発明者 | マルク ユリエビツチ ベルマン | ソ連国, モスクワ, プロフソユズナヤ, ウリツア, 99, ク バルチーラ 188 |
| ②発明者 | ピクトル イバノビツ チ アベレンツエフ | ソ連国, モスクワ, ゼレニイ プロスペクト, 35, コルブ ス 2, クバルチーラ 18 |
| ②発明者 | ミハイル アルセニエ ビツチ サニン | ソ連国, モスクワ, エム. カリトニコブスカヤ ウリツ ア, 20, コルブス 1 |
| ②発明者 | エレナ イバノブナ アンドレエブナ | ソ連国, セスクワ, エム. カリトニコブスカヤ ウリツ ア, 20 コルブス 1, クバルチーラ 12 |
| ②発明者 | タマラ セメノブナ ブロンチエンコ | ソ連国, モスクワ, ホデインスカヤ ウリツア, 18, クバ ルチーラ 70 |
| ②発明者 | ビオレツタ イバノブ ナ モノバ | ソ連国, モスクワ, ウリツア バリロバ, 89, クバルチ ーラ 102 |
| ②発明者 | リュドミラ アレクセ エブナ ジノビエバ | ソ連国, モスクワ, グライボロノブスカヤ ウリツア, 8, コルブス 1, クバルチーラ 108 |

- ⑦発明者 ポリス アレクセエビツチ ザイキン
 ⑦発明者 ガリナ ミハイロブナ デイミシヤコバ
 ⑦発明者 ベトル ペトロビツチ トルノフ
 ⑦発明者 ポリス アレクサンドロビツチ ボビキン
 ⑦発明者 リムマ マルコブナ シヤロニナ
 ⑦発明者 ポリス エフィモビツチ ザイツエフ
 ⑦発明者 ガリナ シュリモブナ コティコバ
 ⑦出願人 バレンティナ ペトロブナ ブリソバ
 ⑦出願人 ナタリア レオニドブナ カルギナ
 ⑦出願人 ニコライ ミハイロビツチ ブルマキン
 ⑦出願人 マルク ユリエビツチ ベルマン
- ⑦出願人 ピクトル イバノビツチ アペレンツエフ
 ⑦出願人 ミハイル アルセニエビツチ サニン
 ⑦出願人 エレナ イバノブナ アンドレエブナ
 ⑦出願人 タマラ セメノブナ プロンチエンコ
 ⑦出願人 ピオレツタ イバノブナ モノバ
 ⑦出願人 リュドミラ アレクセエブナ ジノビエバ
 ⑦出願人 ポリス アレクセエビツチ ザイキン
 ⑦出願人 ガリナ ミハイロブナ デイミシヤコバ
 ⑦出願人 ベトル ペトロビツチ トルノフ
 ⑦出願人 ポリス アレクサンドロビツチ ボビキン
 ⑦出願人 リムマ マルコブナ シヤロニナ
- ソ連国, ミテイスチ モスコブスコイ オブラステイ, ウリツア ブイ. ボロシノイ, 19エー, クバルチーラ 73
 ソ連国, モスクワ, スラブヤンスキイ ブルバル, 9, コルブス 1,
 ソ連国, モスクワ, エム. カリトニコフスカヤ ウリツア, 20, コルブス 1, クバルチーラ 63
 ソ連国, ドネプロベトロブスク, プロスペクト ガガリナ, 31, クバルチーラ 41
 ソ連国, ドネプロベスロブスク, ウリツア ボロシロバ, 3ビー, クバルチーラ 4
 ソ連国, ドロゴブルドニイ モスコブスコイ オブラステイ, ウリツア ツイオルコブスコゴ, 11, クバルチーラ 52
 ソ連国, レニングラード, ウリツア サブシキナ 56, クバルチーラ 42
 ソ連国, モスクワ, アルタイスカヤ ウリツア, 2, クバルチーラ 197
 ソ連国, モスクワ, ビー ドロゴミロブスカヤ ウリツア, 18, クバルチーラ 66
 ソ連国, モスクワ, エム. カリトニコブスカヤ ウリツア, 20 コルブス 1, クバルチーラ 57
 ソ連国, モスクワ, プロフソユズナヤ, ウリツア, 99, クバルチーラ 188
- ソ連国, モスクワ, ゼレニイ プロスペクト, 35, コルブス 2, クバルチーラ 18
 ソ連国, モスクワ, エム, カリトニコブスカヤ ウリツア, 20, コルブス 1, クバルチーラ 58
 ソ連国, モスクワ, エム. カトリトニコブスカヤ ウリツア, 20 コルブス 1, クバルチーラ 12
 ソ連国, モスクワ, ホデインスカヤ ウリツア, 18, クバルチーラ 70
 ソ連国, モスクワ, ウリツア バリロバ, 89, クバルチーラ 102
 ソ連国, モスクワ, グライボロノブセカヤ ウリツア, 8, コルブス 1, クバルチーラ 108
 ソ連国, ミテイスチ モスコブスコイ オブラステイ, ウリツア ブイ. ボロシノイ, 19エー, クバルチーラ 73
 ソ連国, モスクワ, スラブヤンスキイ ブルバル, 9, コルブス 1, クバルチーラ 237
 ソ連国, モスクワ, エム. カリトニコフスカヤ ウリツア, 20, コルブス 1, クバルチーラ 63
 ソ連国, ドネプロベトロブルスク, プロスペクト ガガリナ, 31, クバルチーラ 41
 ソ連国, ドネプロベトロブスク, ウリツア ボロシロバ, 3ビー, クバルチーラ 4

特開昭61-291591 (17)

①出願人 ポリス エフィモビツ
チ ザイツエフ ソ連国, ドロゴブルドニイ モスコブスコイ オプラステ
イ, ウリツア ツイオルコブスコゴ, 11, クバルチーラ
52

②出願人 ガリナ シュリモブナ
コティコバ ソ連国, レニングラード, ウリツア サブシキナ 56, ク
バルチーラ 42